

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-332375

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51)Int.Cl.⁶
B 01 J 20/04
B 01 D 53/02

識別記号

庁内整理番号

F I
B 01 J 20/04
B 01 D 53/02

技術表示箇所
A
Z

審査請求 有 請求項の数 8 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-144554

(22)出願日 平成8年(1996)6月6日

(31)優先権主張番号 475111

(32)優先日 1995年6月7日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591035368

エアー、プロダクツ、アンド、ケミカル
ス、インコーポレーテッド
AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED
D
アメリカ合衆国、18195-1501、ペンシル
バニア州、アレンタウン、ハミルトン、ブ
ールバード、7201

(74)代理人 弁理士 石田 敏 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 不活性ガスから微量酸素を除去するための吸着剤及び方法

(57)【要約】

【課題】 不活性ガスから微量の酸素を除去するのに使用するための吸着剤と方法を提供する。

【解決手段】 本発明の吸着剤は、約10～約90重量%のアルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物を含浸した多孔質の還元性担体、例えば活性炭、カーボンブラック、石炭、石油コークス及びチタニアといったもの、を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物を含浸した多孔質の還元性の担体を含み、当該アルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物の重量担持量が約10～約90重量%である、不活性ガスから微量の酸素を除去するための吸着剤。

【請求項2】 前記アルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物の重量担持量が約10～30重量%である、請求項1記載の吸着剤。

【請求項3】 酸素を含有している不活性ガス流を酸素を除去するための条件下で吸着床を通過させることを含む、不活性ガスから酸素を除去するための方法であって、約10～約90重量%のアルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物を含浸した多孔質の還元性担体を含む吸着剤を使用して不活性ガス流から微量の酸素を除去することを特徴とする酸素の除去方法。

【請求項4】 前記多孔質の還元性担体が炭素含有物質である、請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記多孔質の還元性担体が活性炭、カーボンブラック、石炭、石油コークス及びチタニアからなる群より選ばれる、請求項3記載の方法。

【請求項6】 前記アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩が硝酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、安息香酸塩、酒石酸塩、乳酸塩及びコハク酸塩からなる群より選ばれる、請求項5記載の方法。

【請求項7】 前記アルカリ金属又はアルカリ土類金属がセシウム、ナトリウム、カリウム及びバリウムからなる群より選ばれる、請求項6記載の方法。

【請求項8】 前記アルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物の重量担持量が約10～約30重量%である、請求項7記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、不活性ガスから微量(痕跡量)の酸素を除去するのに使用することができる吸着剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ある種の産業においては、超高純度の不活性ガス、例えばアルゴンや窒素といったようなものが重要である。例として、エレクトロニクス産業では、シリコンウェーハを上首尾に製造するのに高純度の窒素やアルゴンが重要である。下記の表は、高純度窒素中の汚染物の典型的な最高許容濃度を示している。

【0003】

不純物	最高許容濃度
酸素	5 p p b
二酸化炭素	10 p p b
一酸化炭素	5 p p b
水	100 p p b

メタン 10 p p b

【0004】 主要な努力目標は、能率的で且つ経済効率的なやり方でもって高純度ガスを製造する材料と方法を開発することである。不純物を p p b レベルまで除去することも、これらのレベルを測定するための精確な試料採取と分析も、非常に困難である。

【0005】 不活性ガスから微量の酸素を除去するのに現在利用可能な技術はたくさんあるが、それらには制限がある。例えば、ジルコニウム、アルミニウム、バナジ

10 ウム及び鉄を含めた種々の金属からなる金属合金は高温酸素ゲッターとして利用されている。この合金を活性化するためには、それを真空中に250～900°Cで加熱する。活性化後、好ましい作業温度は200～400°Cである。このゲッターは周囲温度で使用することができるが、とは言え酸素を捕捉する能力は有意に低下する。これらの捕捉用物質は非常に高価であり、それらの酸素容量は再生することができない。例えば、米国特許第1194233号明細書にはこの種の酸素ゲッターが開示されている。

20 【0006】 還元された遷移金属酸化物触媒、例えば還元された形態での酸化銅や酸化ニッケルといったものは、ガス流から酸素を除去するのに使用される物質のもう一つの群である。還元された形態の触媒の製造は、激しく発熱性の反応であり、還元雰囲気中で、通常は水素中で、150～200°Cで加熱することを必要とする。触媒の酸素容量がなくなったら、触媒を還元ガス中において高温で再び還元しなくてはならない。この種の触媒についての主な欠点は、それが還元された状態にあるときに大変に自然発火性である触媒を取り扱うことにつきまとう危険であり、触媒の還元のために水素を必要とすることである。

20 【0007】 デオキソ触媒は、酸素と水素とが触媒反応して水を生成することによりガス流から酸素を除去するのに利用されている。これらの系は、化学量論上の量を超える量の水素を必要とし、従って水の除去と水素のキャリオーバーに注意を払わなくてはならない。

【0008】 ガス流から不純物を除去するのに吸着剤を使用することは周知である。例えば、米国特許第4271133号明細書には、ほぼ周囲温度から約350°Cまでの温度でガス流からシアン化水素を除去するのに酸化亜鉛吸着剤を使用することが開示されている。この吸着剤は酸化亜鉛と、5重量%以下の、アルカリ又はアルカリ土類金属の酸化物を含む。

【0009】 米国特許第4433981号明細書には、ガス流から二酸化炭素を除去するために吸着剤を使用することが開示されている。この流れは、多孔質の酸化アルミニウム担体にか焼すると分解するアルカリ又はアルカリ土類金属の酸化物又は塩を含浸させ、続いてこの含浸されたアルミナを約350～700°Cでか焼して含浸化合物を対応するアルカリ又はアルカリ土類金属アルミ

ン酸塩に変えることにより調製された吸着剤と接触させる。それを二酸化炭素の除去のために使用後、吸着剤はか焼条件に加熱することで再生することができる。

【0010】米国特許第4579723号明細書には、不活性ガス流からppmレベルの不純物、例として酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、水素及び水といったようなものを除去するための二床式装置が開示されている。これらの床は反応性/吸着性の物質から構成され、例えば、DeOxo-A(アルミナ上のクロムと白金の混合物)が第一の床にあり、そしてDow Q1(顆粒状のアルミナ上に担持された、微量の銀、クロム及びマンガンを含む、銅、ニッケル及びコバルトの混合物)といったような触媒物質が第二の床にある。

【0011】米国特許第4594231号明細書には、次の三つの群、すなわち、(1)銅化合物、(2)亜鉛化合物、そして(3)アルカリもしくはアルカリ土類化合物、あるいはアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、クロムもしくは鉛の化合物、の三つの群からの2種以上の成分と、残りの二つの群からの1種以上の成分を上に付着させた活性炭担体を含む吸着剤にガスを接触させることにより、ガスから水素及び/又はハロゲン化水素を除去することが開示されている。活性炭上に酸化物以外の化合物を付着させる場合には、付着後に乾燥あるいはか焼といったような熱処理をするのが好ましい。

【0012】米国特許第4859438号明細書には、煙道ガスを、400°C未満の放出温度において分解して Na_2CO_3 を含めた活性化した吸着剤を生成する NaHCO_3 を含めた、少なくとも1種の実質的に乾燥した粒状の吸着剤と接触させることにより、煙道ガスから不純物を、例えば低レベルの二酸化硫黄、塩化水素及び塩素酸化物といったものを分離する方法が開示されている。

【0013】米国特許第5015411号明細書には、不活性の無機担体とこの担体上の活性の捕獲種とを含む、不活性ガスからルイス酸とオキシダントの不純物を脱除するためのスカベンジャーが開示されている。このスカベンジャーは、担体上有機金属前駆物質を付着させ、次にこの有機金属物質を熱分解して担体上有活性の脱除種として金属水素化物及び/又は活性金属を生じさせることにより作られる。

【0014】米国特許第5081097号明細書には、最高約200°Cまでの温度のガス中のあらゆる濃度の酸素と最高約600°Cまでの温度のガス中の微量の酸素を選択的に除去するための銅で改質された炭素モレキュラーシーブが開示されている。この炭素モレキュラーシーブは水素で還元により再生される。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸素捕捉物質と、それを不活性ガス流から微量の酸素を除去するのに

使用することに関する。この酸素捕捉物質は、多孔質の還元性担体上に付着したアルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物から構成された固体吸着剤である。それは、多孔質の還元性担体にアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の水性又は非水性溶液を含浸し、この含浸した担体を空気中で乾燥させ、そしてこの含浸担体を不活性雰囲気中において200~500°Cで熱処理して活性化することにより調製される。熱処理は、金属塩を分解して対応する酸化物にする。還元性の担体は、酸素を捕獲するのに非常に活性である低原子価酸化物の生成を促進する。

【0016】本発明の主要な利点は次のとおりである。

- ・吸着剤の製造と使用が簡単である。
- ・吸着剤が比較的安価な成分から製造される。
- ・吸着剤が微量酸素をppbレベルまで除去することができる。
- ・担体が還元する潜在能力をもたらすので吸着剤の再生は水素を必要としない。
- ・この吸着剤は周囲温度で微量の酸素を除去するのに有効である。

【0017】

【発明の実施の形態】不活性ガス流、例えばアルゴン又は窒素といったものの流れを、アルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物を含浸した固体の還元性担体を含む吸着剤を通過させることにより、不活性ガス流から微量の酸素を除去することができる。ここで使用する「微量」レベルの酸素とは、およそ10ppm以下の酸素のことをいう。

【0018】アルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物、例えば酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化セシウム又は酸化バリウムを多孔質の還元性担体に、最初にその担体に対応する金属塩の水性溶液か又は非水性溶液を含浸させることで担持させる。適当な塩の例は、硝酸塩、シウ酸塩、安息香酸塩、乳酸塩、酒石酸塩、酢酸塩、コハク酸塩及びギ酸塩である。

【0019】水が好ましいとは言うものの、金属塩の溶解のために使用することができる他の溶媒はメタノール、エタノール、アセトン又はエーテルである。塩の重量担持量は約10~約90重量%であり、30~40重量%が好ましい。

【0020】適当な固体の還元性担体の例には、気相活性炭、液相活性炭、カーボンブラック、石炭、石油コーカス、及びチタニアが含まれる。好ましい担体は多孔質の炭素、例えば活性炭である。担体の表面積は少なくとも10m²/g、好ましくは1,000m²/gである。

【0021】含浸は、当該技術分野でよく知られている方法、例えば初期湿潤(incipient wetness)技術、スプレー含浸、及び熱自発分散(the thermal spontaneous dispersion)

o n)、を使って行われる。含浸後、担体と塩との組み合わせをおよそ50~120°Cでおよそ2~16時間乾燥させる。

【0022】乾燥した含浸担体を流動する不活性ガス下で、塩を分解して対応する酸化物にする約200~500°Cの温度で加熱して、担体を活性化する。活性化の際の流動不活性ガスの滞留時間はおよそ0.5~30秒、好ましくは10秒である。当該複合物質を金属塩の分解温度以上に少なくとも約1時間保持することで、金属塩の酸化物への上首尾の分解が保証される。そうすると、吸着剤は不活性ガス流から微量の酸素を除去するのにいつでも使用できる。

【0023】アルカリ金属酸化物も一定のアルカリ土類金属酸化物も、通常は当該金属酸化物を高温で酸化剤、例として空気のようなものと反応させることにより、過酸化物や超酸化物を含めたより高度の酸化物を生成することができる。本発明では、微量の酸素を含有している窒素のような不活性ガスを、好ましくは周囲温度（およそ20°C）で、酸化物を含浸した担体を通過させる。圧*

床1	吸 着			脱圧	高 温 バージ	冷却	昇圧
床2	脱圧	高 温 バージ	冷却	昇圧	吸 着		

【0027】この図表に示したように、高圧での吸着、脱圧、吸着剤床を再生するため流れが吸着工程に対し向流となる高温バージ、冷却、及びもう一方の吸着工程を開始する前の床の再昇圧を含む、一連の工程が行われる。バージは、窒素に富んだ製品流の一部をバックバージとして使用して、あるいは別個のバージ流を使って、行うことができる。

【0028】

【実施例】

【例1】初期温潤技術を使用して、14m³の蒸留水に10gのギ酸セシウムが溶解した溶液を20gのSorbtech SL活性炭に含浸させた。ギ酸セシウムの重量担持量は炭素とギ酸セシウムの合計重量を基にして33重量%であった。この含浸炭素を110°Cで16時間乾燥させた。次に、乾燥した含浸炭素を流動窒素（滞留時間0.5秒）下に200°Cで16時間加熱して活性化させた。金属と金属酸化物の担持量は25重量%セシウム又は27重量%酸化セシウムであった。標準的な容積式吸着装置でもって窒素と酸素の吸着量を30°Cで測定した。上記の活性化工程におけるように吸着剤を窒素下で300°Cで再活性化し、そして酸素の吸着について測定を繰り返した。図1はこの測定の結果を示している。酸素の吸着は窒素の吸着よりも明らかにずっと強い。この温度での酸素対窒素のヘンリーの法則の選択性（窒素の吸着に対する酸素の吸着についての初期等温線の勾配）は約3,000である。図1はまた、酸素容量は300°Cでの再生後に回復することも示している。※50

*力は約1~約10気圧（約0.1~1.0MPa）の範囲でよく、好ましくは5気圧（0.5MPa）でよい。吸着剤中の酸化物は不活性ガス中の微量酸素とより高度の酸化物、例として過酸化物あるいは超酸化物のようなものを生成するものと信じられる。本発明により作られた捕捉用物質の酸素容量（oxygen capacity）は約0.6重量%である。

【0024】捕捉物質の再生は、約200~500°Cの例えれば窒素の如き不活性雰囲気中でおよそ16時間、好ましくは24時間それを加熱処理してなされる。担体は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の過酸化物又は超酸化物を酸化物の形態に戻すための還元の潜在能力を提供する。

【0025】本発明を実施するための好ましい方法は、2以上の吸着剤床を、一つの床が再生されている間に別の床が吸着のために使用されるように、並列に使用することである。2床の運転を図表化したものを次に示す。

【0026】

【表1】

※【0029】【例2】10gの酢酸ナトリウムを14m³の蒸留水に溶解させた。初期温潤技術を使用して、20gのSorbtech SL活性炭にこの酢酸ナトリウム溶液を含浸させ、酢酸ナトリウムを炭素と酢酸ナトリウムの合計重量を基にして33重量%とした。この混合物を110°Cで16時間空気乾燥させた。次に、乾燥した物質を例1におけるように400°Cの流動窒素中で16時間活性化させた。金属と金属酸化物の担持量は、ナトリウムが9重量%又は酸化ナトリウムが13重量%であった。活性化後、容積式吸着装置でもって30°Cで窒素と酸素の吸着量を測定した。図2の等温吸着線は、この吸着剤の吸着は窒素に比べて酸素の吸着のほうがずっと強いことを示している。窒素に比べた酸素の選択性は、ヘンリーの法則の領域内で、およそ2,000である。この物質の酸素容量の再生は、上記の活性化工程に従って400°Cの窒素中での処理を必要とした。

【0030】【例3】10gの酢酸カリウムを15m³の蒸留水に溶解させた。初期温潤技術を使用して、20gのBPL活性炭にこの酢酸カリウム溶液を含浸させ、酢酸カリウムを酢酸カリウムと炭素の合計重量を基にして33重量%とした。この混合物を110°Cで16時間空気乾燥させた。次に、乾燥した物質を500°Cの流動窒素中で16時間活性化させた。金属と金属酸化物の担持量は、カリウムが13重量%又は酸化カリウムが16重量%であった。活性化後、容積式吸着装置でもって30°Cで窒素と酸素の吸着量を測定した。図3の対応する等温吸着線は、窒素に比べて酸素の吸着のほうが強いこ

とを示している。吸着剤を再生するためには、窒素雰囲気中で500°Cの温度が必要であった。

【0031】【例4】図4は、活性炭に酸化セシウムを担持した吸着剤とアルミニナにニッケルを担持した工業用の吸着剤(Harshaw Nickel 0104T)についての等温吸着線を示している。炭素に酸化セシウムを担持した吸着剤は、例1で説明したように、ギ酸セシウムを含浸した活性炭から調製した。炭素に酸化セシウムを担持したこの吸着剤の30°Cでの酸素容量は、アルミニナにニッケルを担持した工業用の物質よりもずっと大きい。酸素を吸着する前に、アルミニナにニッケルを担持した吸着剤は1%の水素を含む窒素中において200°Cで16時間活性化させた。

【0032】熱重量分析：ここに記載した吸着剤の酸素吸着容量を調べるために、酸素と窒素の二元混合物について熱重量分析(TGA)を行った。この熱重量分析の実験は次に述べるように実施した。すなわち、例1におけるように製造したギ酸セシウムを含浸した炭素の35mgをTGA装置に入れた。試料を窒素中で300°Cに加热し、この温度で20分間保持した。次に、それを窒素中でおよそ1時間冷却し、およそ50°Cの空気にさらし、そして酸素の取り込み量を測定した。図5は、300°Cへの熱処理は14%の重量減少を生じさせたことを示しており、そしてこれは恐らく水の喪失とギ酸アニオンが分解して酸素アニオンになったことのためである。窒素中の試料の冷却は、窒素の吸着のため重量がわずかに増加することを示している。空気の導入(80分の時点での)は、図6にもっと詳しく示したように、試料の重量を約0.6重量%増加させた。この重量増加は、窒素以上に酸素を選択的に吸着するためであって、0.2気圧の酸素分圧においておよそ0.2mmol/gの酸素容量に相当している。この値は、図1に示したそれより小さいが、これはこの熱重量分析をより高い温度で行ったからであり、二元混合物を使用すると窒素が酸素

容量を押し下げるからである。

【0033】工業的応用のための見本計算：例1で製造した吸着剤の工業的運転での有効性を推定するため、微量の酸素を除去するための吸着剤の床の大きさを計算した。次に掲げる入口条件を仮定した。

【0034】T=周囲温度(30°C)

P=7.8atm(100psi)

ガス流量=300,000scfh(標準状態にて8500m³/h)

10 入口酸素純度=5ppm

推定酸素容量=0.6重量%

【0035】これらの入口条件を使用すれば、1週間の吸着サイクル時間についてはおよそ1600kgの吸着剤が必要であろう。この吸着剤の量は、工業的な運転にとって非常に合理的なものである。

【0036】産業上の用途について：金属酸化物を含浸した還元性担体を含む吸着剤は、半導体産業やエレクトロニクス産業に供給される超高純度不活性ガスの製造に使用することができる。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】ギ酸セシウムを担持した活性炭での酸素及び窒素の等温吸着線を示すグラフである。

【図2】酢酸ナトリウムを担持した活性炭での酸素及び窒素の等温吸着線を示すグラフである。

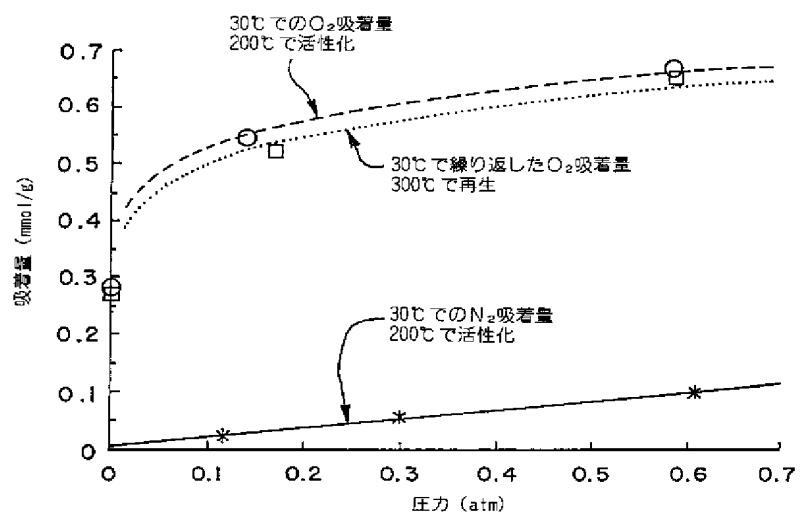
【図3】酢酸カリウムを担持した活性炭での酸素及び窒素の等温吸着線を示すグラフである。

【図4】酢酸セシウムを担持した活性炭及びニッケル/アルミニウム物質での酸素の等温吸着線を示すグラフである。

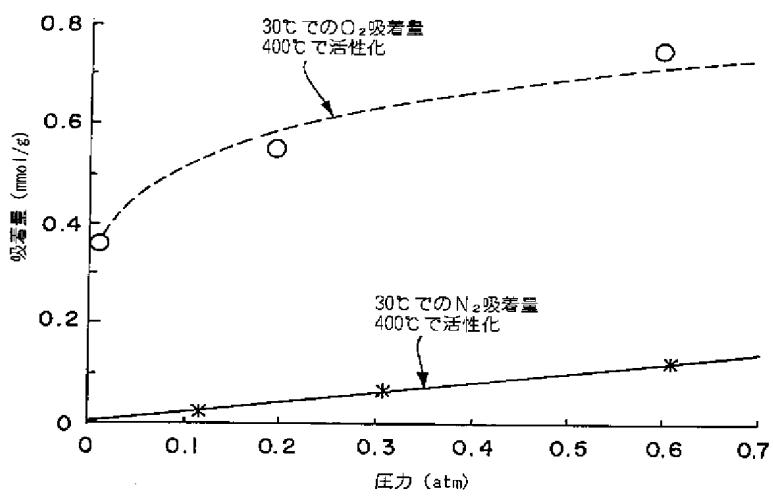
30 【図5】ギ酸セシウムを含浸した炭素の酸素吸着能力を測定する熱重量分析の結果を示すグラフである。

【図6】ギ酸セシウムを含浸した炭素の酸素吸着能力を測定する熱重量分析の結果を示すもう一つのグラフである。

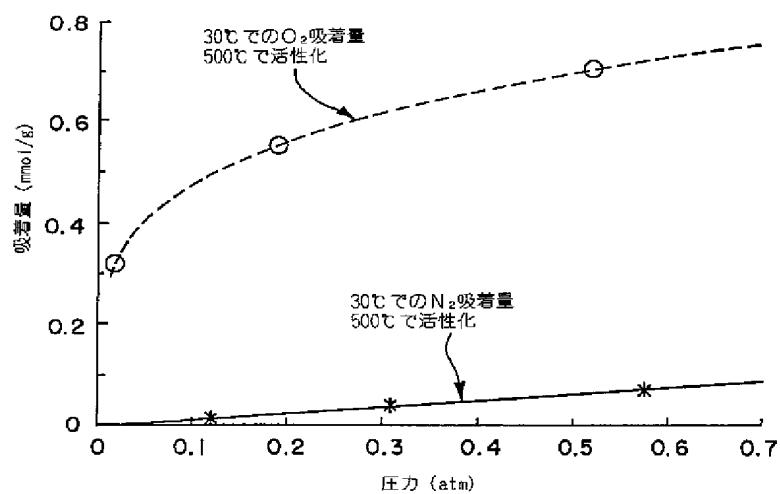
【図1】



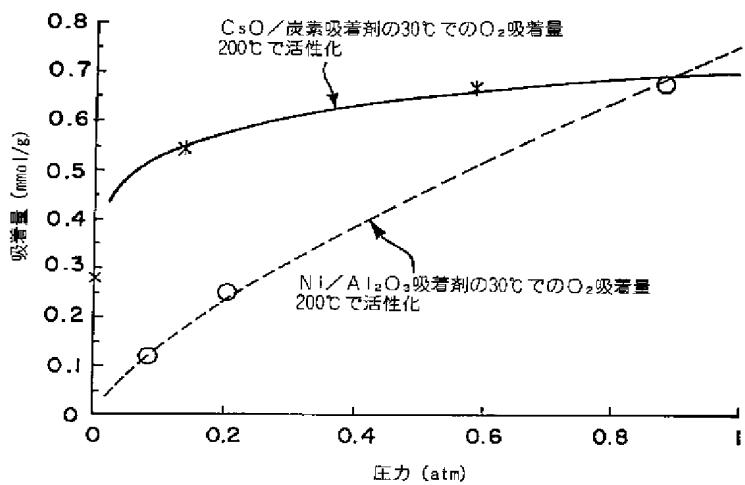
【図2】



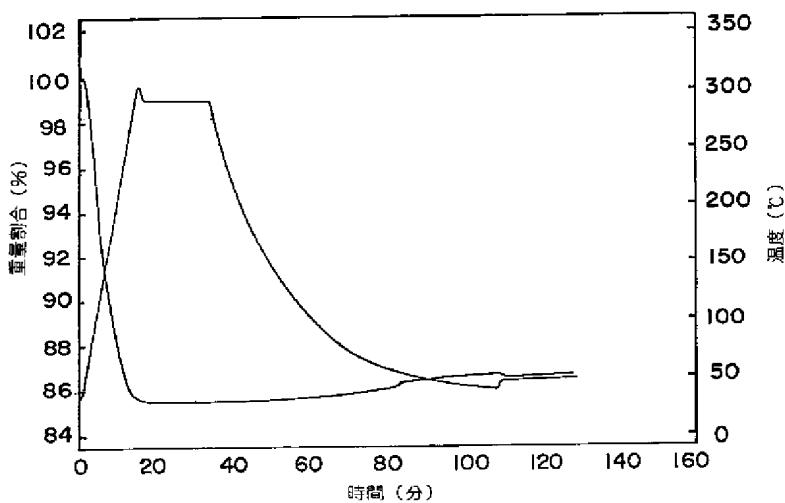
【図3】



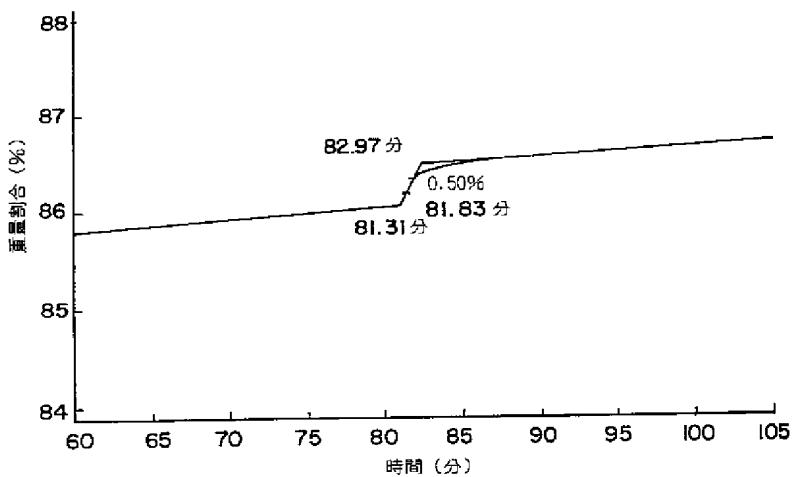
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 ティモシー クリストファー ゴールデン
アメリカ合衆国, ペンシルバニア 18104,
アレンタウン, ハンプシャー コート
4104

(72)発明者 チャールズ ヘンリー ジョンソン
アメリカ合衆国, ペンシルバニア 18104,
アレンタウン, ワシントン ストリート
2442

PAT-NO: JP408332375A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08332375 A
TITLE: ADSORBENT AND PROCESS FOR REMOVING TRACE OXYGEN FROM INERT GAS
PUBN-DATE: December 17, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPHER	N/A
JOHNSON, CHARLES H	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AIR PROD AND CHEM INC	N/A

APPL-NO: JP08144554

APPL-DATE: June 6, 1996

PRIORITY-DATA: 95475111 (June 7, 1995)

INT-CL (IPC): B01J020/04 , B01D053/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adsorbent effective for removing small amount (trace) oxygen from an inert gas by comprising a porous reducing support impregnated with a specific weight % of an alkali metal oxide or an alkaline earth metal oxide.

SOLUTION: This adsorbent comprises a porous reducing support impregnated with an alkali metal oxide or an alkaline earth metal oxide and the weight support amount of the alkali metal oxide or the alkaline earth metal oxide is about 10-about 90 wt.%. The adsorbent is arranged by impregnating the porous reducing support with aqueous or non-aqueous solution of an alkali metal salt or an alkaline earth metal salt, drying the impregnated support in the air, and then activating the support by heat treatment in an inert gas atmosphere at about 200-about 500°C. As the porous reducing support, activated carbon, carbon black, quartz, petroleum coke and titania are cited. Also, as the metal salt, nitrate, acetate, formate, oxalate salt, benzoate salt, tartrate salt, and the like, are cited.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO